

Rec'd INT. 03 SEP 2004

10/506507

PCT/JP 03/02650

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

07.04.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 8月30日

出願番号

Application Number:

特願2002-256129

[ST.10/C]:

[JP2002-256129]

出願人

Applicant(s):

独立行政法人産業技術総合研究所

REC'D 20 JUN 2003

WIPO

PCT

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN

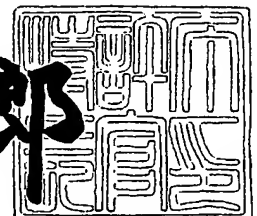
COMPLIANCE WITH

RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3035967

【書類名】 特許願

【整理番号】 52394

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 45/26

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所 つくばセンター内

【氏名】 水島 英一郎

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所 つくばセンター内

【氏名】 林 輝幸

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人 産業技術総合研究所 つくばセンター内

【氏名】 佐藤 一彦

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人 産業技術総合研究所 つくばセンター内

【氏名】 田中 正人

【特許出願人】

【識別番号】 301021533

【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所

【代表者】 吉川 弘之

【代理人】

【識別番号】 100074505

【弁理士】

【氏名又は名称】 池浦 敏明

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002- 60970

【出願日】 平成14年 3月 6日

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カルボニル化合物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機溶媒中において、有機金錯体化合物からなる金触媒及び酸の存在下、アルキン化合物に水を反応させることを特徴とするカルボニル化合物の製造方法。

【請求項2】 該アルキン化合物が、下記一般式（1）

【化1】

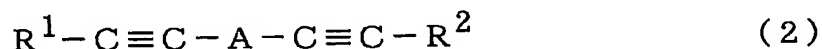


（式中、 R^1 及び R^2 は、水素原子、有機基、有機オキシ基、有機オキシカルボニル基、有機カルボニル基、有機カルボニルオキシ基、有機チオ基、シリル基、有機基置換シリル基又はカルボキシル基を示す）

で表されるアルキン化合物であることを特徴とする請求項1に記載のカルボニル化合物の製造方法。

【請求項3】 該アルキン化合物が、下記一般式（2）

【化2】

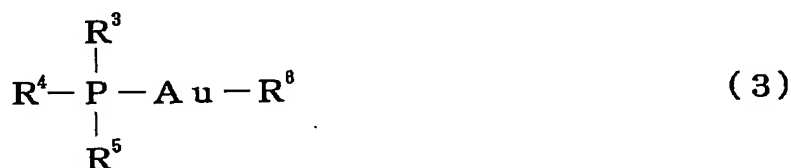


（式中、Aは2価有機基を示し、 R^1 及び R^2 は水素原子、有機基、有機オキシ基、有機オキシカルボニル基、有機カルボニル基、有機カルボニルオキシ基、有機チオ基、シリル基、有機基置換シリル基又はカルボキシル基を示す）

で表されるアルキン化合物であることを特徴とする請求項1に記載のカルボニル化合物の製造方法。

【請求項4】 該金触媒が、下記一般式（3）

【化3】



（式中 R^3 、 R^4 及び R^5 は、有機基又は有機オキシ基を示し、 R^6 は有機基を

示す)

で表されるホスフィン金錯体化合物であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】 該有機溶媒がアルコールからなることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】 該反応を配位性添加剤の存在下で行うことを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】 該配位性添加剤が、一酸化炭素であることを特徴とする請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】 該配位性添加剤が、ホスファイト、ホスホナイト又はホスフィナイトであることを特徴とする請求項 6 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、カルボニル化合物を製造する方法に関するものである。

【0002】

有機カルボニル化合物は、各種溶剤、耐光性・耐薬品性に優れたケトン樹脂、合成樹脂製造におけるラジカル重合開始剤（ケトンパーオキサイド）の原料等、工業的利用価値の高い化合物である。また、医薬、農薬のような各種化合物の製造原料又は合成中間体としても広く利用されており、カルボニル化合物は極めて有用な化合物群である。

【0003】

【従来の技術】

従来、カルボニル化合物は、縮合反応、アルコールや炭化水素の酸化等による方法で製造されている。酸の存在下にアルキン（アセチレン化合物）を水和する方法も知られているが、この方法の場合、エーテル、チオエーテル、アミノ基等の電子供与性置換基によって活性化されたアルキン以外では反応性の面で実的に好ましい成績が得られない（J. March, Advanced Organic Chemistry, 4th ed., pp. 762-763）。

また、酸触媒水溶液中で硝酸水銀や酢酸水銀などの水銀触媒を併用する方法も知られており、この方法は、酸触媒のみの場合に比べより広範囲のアルキンに適用的である (P. F. Hudrlik and A. M. Hudrlik, *The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond*, Vol. 1, S. Patai, ed., 1978, pp. 240-243; G. W. Stacy and R. A. Mikulec, *Organic Syntheses*, 1963, Collect. Vol. 4, p. 13)。しかし、この方法の場合、環境汚染性のため使用を回避すべき水銀触媒を必要とするのみならず、その使用量も基質に対し5~10mol%と多量を要し、しかも、収率面でも十分に高いとはいえず、アルキンの水和反応によりカルボニル化合物を有効に製造する方法とはいえない。また、酸触媒のみを用いる方法及び酸触媒と水銀触媒を併用する方法のいずれの場合にも、反応性が低いことから原料のアルキンに対して多量の酸を必要とする点でも、工業的に有利な方法とは考えられない。

【0004】

環境汚染物質である水銀の使用を回避する方法として、金、ロジウム、ルテニウム、パラジウム、白金などの遷移金属を含む触媒を用いる方法も知られている。しかし、これらの方法は、触媒効率、反応収率が十分に高いとはいえず、アルキンの水和反応によりカルボニル化合物を有効に製造する手段とはいえない。例えば、3価の金を含む触媒とするアルキンの水和反応は、Y. Fukuda and K. Utimoto, *J. Org. Chem.*, 56, 1991, 3729 に開示されているが触媒効率が、非常に低く（触媒回転数50回程度）、J. H. Teles and M. Schulz (BASF AG), WO-A1 9721648, 1997に開示された1価の金を触媒に用いる方法では反応収率が非常に低い（10%未満）。これら遷移金属を含む触媒を用いる方法の触媒効率及び／又は反応収率を改善すべくロジウムやルテニウム触媒による反応を共触媒としての酸の存在下を実施するところも検討されているが、反応性が低いうえ、多量の塩酸を必要とするため工業的に有利な方法とは考えられない (B. R. James and G. L. Rempel, *J. Am. Chem.*

Soc., 91, 1969, 863; J. Harpern, B. R. James and A. L. W. Kemp, J. Am. Chem. Soc., 88, 1966, 5142)。即ち、アルキンの水和反応において遷移金属触媒に酸をも加えて実施する方法も、従来は好ましい効果を発揮しないと考えられており、アルキンの水和反応によるカルボニル化合物の製造を高い触媒効率と反応収率で達成する方法が求められていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、アルキン化合物の水和反応を、触媒回転数・収率・速度の面で効率的に進行させ、対応するカルボニル化合物を工業的に有利に製造する方法を提供することをその課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題を解決すべくアルキン化合物の水和反応について鋭意検討した結果、本発明をなすに至った。

【0007】

即ち、本発明によれば、以下に示すカルボニル化合物の製造方法が提供される。

(1) 有機溶媒中において、有機金錯体化合物からなる金触媒及び酸の存在下、アルキン化合物に水を反応させることを特徴とするカルボニル化合物の製造方法。

(2) 該アルキン化合物が、下記一般式(1)

【化4】

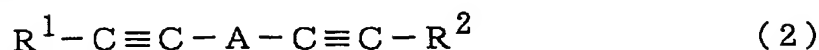


(式中、 R^1 及び R^2 は、水素原子、有機基、有機オキシ基、有機オキシカルボニル基、有機カルボニル基、有機カルボニルオキシ基、有機チオ基、シリル基、有機基置換シリル基又はカルボキシル基を示す)

で表されるアルキン化合物であることを特徴とする前記(1)に記載のカルボニル化合物の製造方法。

(3) 該アルキン化合物が、下記一般式 (2)

【化 5】



(式中、Aは2価有機基を示し、 R^1 及び R^2 は水素原子、有機基、有機オキシ基、有機オキシカルボニル基、有機カルボニル基、有機カルボニルオキシ基、有機チオ基、シリル基、有機基置換シリル基又はカルボキシル基を示す)

で表されるアルキン化合物であることを特徴とする前記 (1) に記載のカルボニル化合物の製造方法。

(4) 該金触媒が、下記一般式 (3)

【化 6】



(式中 R^3 、 R^4 及び R^5 は、有機基又は有機オキシ基を示し、 R^6 は有機基を示す)

で表されるホスフィン金錯体化合物であることを特徴とする前記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の方法。

(5) 該有機溶媒がアルコールからなることを特徴とする前記 (1) ~ (4) のいずれかに記載の方法。

(6) 該反応を配位性添加剤の存在下で行うことを特徴とする前記 (1) ~ (5) のいずれかに記載の方法。

(7) 該配位性添加剤が、一酸化炭素であることを特徴とする前記 (6) に記載の方法。

(8) 該配位性添加剤が、ホスファイト、ホスホナイト又はホスフィナイトであることを特徴とする前記 (6) に記載の方法。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明における反応原料としては、広範囲のアルキン化合物 (アセチレン化合

物)を用いることができる。本発明で用いるアルキン化合物には、1つのアルキニル基を有するアルキン化合物の他、アルキニル基を複数(2~4、好ましくは2~3)有するアルキン化合物が包含される。

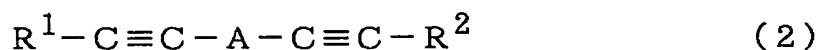
【0009】

本発明においては、アルキン化合物としては、下記一般式(1)及び(2)で表されるアルキン化合物が有利に用いられる。

【化7】



【化8】



【0010】

前記式中、 R^1 及び R^2 は有機基であることができるが、この有機基には、炭素数1~20の脂肪族基、炭素数6~20の芳香族基の他、環構成元素数が5~20の複素環基が包含される。

【0011】

脂肪族基には、鎖状及び環状のものが包含され、さらに、飽和及び不飽和のものが包含される。鎖状脂肪族基には、アルキル基及びアルケニル基が包含される。環状脂肪族基には、シクロアルキル基及びシクロアルケニル基が包含される。

【0012】

アルキル基において、その主鎖を構成する炭素数は、好ましくは1~10、より好ましくは1~6である。

アルケニル基において、その主鎖を構成する炭素数は、好ましくは2~10、好ましくは2~6である。シクロアルキル基及びシクロアルケニル基において、その環数は1つ又は複数(2~4、好ましくは2~3)であることができる。その分子中に含まれる全炭素環を構成する炭素数は3~20、好ましくは5~13である。

【0013】

前記芳香族基には、単環のものと及び多環のものが包含され、多環のものには、縮合多環のものと及び鎖状多環のものが包含される。より具体的には、芳香族基に

は、アリール基及びアラルキル基が包含される。

【0014】

アリール基は、単環または多環構造のものであることができ、その分子中に含まれる全炭素環を構成する炭素数は6～20、好ましくは6～16である。

アラルキル基は、単環または多環構造のものであることができ、その分子中に含まれる全炭素環を構成する炭素数は7～20、好ましくは7～17である。

【0015】

複素環基には、脂肪族複素環基及び芳香族複素環基が包含される。複素環基を構成する環構成元素には、1つ又は複数のヘテロ元素（酸素、窒素、イオウ、セレン等）が包含される。

複素環基は、単環又は多環構造のものであることができ、その分子中に含まれる全複素環を構成する元素数は5～20、好ましくは5～13である。

芳香族複素環基としては、チオフェン環、フラン環、ピロール環、ピリジン環、キノキサリン環、プリン環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、ナフトオキサゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、ナフトチアゾール環、セレナゾール環、ベンゾセレナゾール環、ナフトセレナゾール環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ナフトイミダゾール環、キノリン環、キノキサリン環、プリン環、アクリジン環、フェナントロリン環等の芳香族複素環由来のものを挙げる事ができる。

【0016】

脂肪族複素環基としては、ピラゾリン環、ピラリジン環、ピペリジン環、インドリン環、モルホリン環、ピラン環、イミダゾリジン環、チアゾリン環、イミダゾリン環、オキサゾリン環等の脂肪族複素環由来のものを挙げる事ができる。

【0017】

前記有機基の具体例としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、ビニル、プロペニル、ブチニル、ヘキセニル、オクテニル、シクロヘキシル、シクロヘキシルメチル、シクロオクチル、シクロヘキセニル、シクロオクチニル、フェニル、トリル、ナフチル、ビフェニル、ベンジル、フェネチル、ナフチルメチルの他、前記した各種複素環由来の複素環基が挙げられる。

【0018】

一般式(1)及び(2)において、 R^1 、 R^2 は有機オキシ基であることができるが、この有機オキシ基において、その有機基の種類及びその具体例としては、前記したものを示すことができる。好ましい有機オキシ基としては、アルコキシ基及びアリーロキシ基を挙げることができる。

前記アルコキシ基において、そのアルキル基には、鎖状及び環状のアルキル基が包含される。鎖状構造のアルキル基の場合、その鎖状アルキル基の主鎖を構成する炭素数は、1～10、好ましくは1～6である。また環状アルキル基の場合、その環状アルキル基は単環または多環であることができ、炭素環を構成する炭素数は3～20、好ましくは3～13である。

前記アリーロキシ基において、そのアリール基は単環または多環であることができ、その炭素環を構成する炭素数は6～19、好ましくは6～16である。

【0019】

一般式(1)及び(2)において、 R^1 、 R^2 は有機オキシカルボニル基であることができるが、この有機オキシカルボニル基において、その有機基の種類及びその具体例としては、前記したものを示すことができる。好ましい有機オキシカルボニル基としては、アルコキシカルボニル基及びアリーロキシカルボニル基を挙げることができる。この場合、アルコキシカルボニル基におけるアルキル基及びアリーロキシカルボニル基におけるアリール基としては、前記アルコキシ基及びアリーロキシ基に関して示したものを挙げることができる。

【0020】

一般式(1)及び(2)において、 R^1 、 R^2 は有機カルボニル基であることができるが、この有機カルボニル基において、その有機基の種類及びその具体例としては、前記したものを示すことができる。好ましい有機カルボニル基としては、アルキルカルボニル基及びアリールカルボニル基を挙げることができる。この場合、アルキルカルボニル基におけるアルキル基及びアリールカルボニル基におけるアリール基としては、前記アルコキシ基及びアリーロキシ基に関して示したものを挙げることができる。

【0021】

一般式(1)及び(2)において、 R^1 、 R^2 は有機カルボニルオキシ基であることができるが、この有機カルボニルオキシ基において、その有機基の種類及びその具体例としては、前記したものを示すことができる。好ましい有機カルボニルオキシ基としては、アルキルカルボニルオキシ基及びアリールカルボニルオキシ基を挙げることができる。この場合、アルキルカルボニルオキシ基におけるアルキル基及びアリールカルボニルオキシ基におけるアリール基としては、前記アルコキシ基及びアリーロキシ基に関して示したものを挙げることができる。

【0022】

一般式(1)及び(2)において、 R^1 、 R^2 は有機チオ基であることができるが、この有機チオ基において、その有機基の種類及びその具体例としては、前記したものを示すことができる。好ましい有機チオ基としては、アルキルチオ基及びアリールチオ基を挙げることができる。この場合、アルキルチオ基におけるアルキル基及びアリールチオ基におけるアリール基としては、前記アルコキシ基及びアリーロキシ基に関して示したものを挙げることができる。

【0023】

一般式(1)及び(2)において、 R^1 、 R^2 はシリル基の水素原子の少なくとも1つが有機基で置換された置換シリル基であることができる。この置換シリル基において、その有機基の種類及びその具体例としては、前記したものを示すことができる。好ましい置換シリル基は、アルキル置換シリル基及びアリール置換シリル基である。この場合、アルキル置換シリル基におけるアルキル基及びアリール置換シリル基におけるアリール基としては、前記アルコキシ基及びアリーロキシ基に関して示したものを挙げることができる。

【0024】

前記一般式(2)において、Aは2価有機基を示す。この場合の2価有機基としては、前記一般式(1)に関して示した各種有機基から、水素原子を1つ除いたものを挙げることができる。好ましい2価有機基は、アルキレン基及びアリーレン基である。

【0025】

前記 R^1 及び R^2 を構成する有機基及びAは構成する有機基は、いずれも、反

応に悪影響を与えない置換基を有していてもよい。このような置換基には、前記した如き各種の炭化水素基の他、ハロゲン原子や、水酸基、シアノ基、カルボキシル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アミノ基、ホルミル基、シリル基、カルボニル基、エステル基等が包含される。

【 0 0 2 6 】

前記 R^1 及び R^2 の例を挙げれば、水素原子、メチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、フェニル基、チエニル基、ベンジル基、プロペニル基、シクロヘキセニル基、メトキシ基、フェノキシ基、トリメチルシリル基、アセチル基、カルボキシル基、メチルエステル基等が挙げられる。

【 0 0 2 7 】

本発明の製造方法に好適なアルキン为例示すれば、無置換アセチレン、ブチン、ヘキシン、オクチン、フェニルアセチレン、ジフェニルアセチレン、エチニルチオフェン、シクロヘキセニルアセチレン、プロパルギルアルコール、メチルプロパルギルエーテル、トリメチルシリルアセチレン、3-ヘキシノー2-オン、プロピオール酸、プロピオール酸メチル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、ジエチニルベンゼン、1, 5-ヘキサジイン、1, 8-ノナジイン等、分子内にアセチレン結合を二つ以上含むアルキン化合物も好適に用いることが出来る。

【 0 0 2 8 】

本反応において用いられる水の使用量には特に制限はないが、一般には、1つのアセチレン結合に対して少なくとも1当量使用する。好ましい使用量は1～500当量である。

【 0 0 2 9 】

本発明においてアルキン化合物に対する水和反応に用いる金触媒としては、有機金錯体化合物が使用されるが、本発明の場合、特に、下記一般式(3)で表されるホスフィン金錯体化合物の使用が有利である。

【 0 0 3 0 】

【化9】



前記式中、 R^3 、 R^4 及び R^5 は有機基及び有機オキシ基を示す。 R^6 は有機基を示す。これらの有機基については、前記一般式 (1) 及び (2) に関して示した各種の有機基及び有機オキシ基を挙げることができる。

本発明で用いる好ましい有機基は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等である。好ましい有機オキシ基は、アルコキシ基及びアリーロキシ基であり、それらの具体例としては、前記した各種のものを挙げることができる。

前記 R^3 、 R^4 及び R^5 の具体例としてはメチル基、エチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、メトキシ基、フェノキシ基等が、前記 R^6 の具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、トリフルオロメチル基、シクロヘキシル基、エチニル基、フェニル基、ベンジル基等が挙げられる。

【0031】

前記ホスフィン金化合物の具体例としては、例えば、メチル（トリフェニルホスフィン）金、エチル（トリフェニルホスフィン）金、プロピル（トリフェニルホスフィン）金、トリフルオロメチル（トリフェニルホスフィン）金、ホルミルメチル（トリフェニルホスフィン）金、アセチルメチル（トリフェニルホスフィン）金、ペンタフルオロフェニル（トリフェニルホスフィン）金、フェニルアセチリド（トリフェニルホスフィン）金、メチル（トリメチルホスフィン）金、メチル（トリエチルホスフィン）金、メチル（ジメチルフェニルホスフィン）金、メチル（ジフェニルメチルホスフィン）金、メチル（トリメチルホスファイト）金等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

本発明では、有機金錯体化合物としては、前記有機ホスフィン金錯体化合物の他、クロロカルボニル金 (I)、ジメチル（アセチルアセトナート）金 (III)、クロロ（トリフェニルホスフィン）金、クロロ（シクロヘキシルイソシアニド）

金、クロロ（シクロオクテン）金、ジメチル金酸リチウム、テトラメチル金酸リチウム、トリメチル金、トリメチル（トリフェニルホスフィン）金、ジクロロテトラメチル二金、ジブロモテトラメチル二金等を用いることができる。

【 0 0 3 2 】

本発明で用いる金触媒の使用量は、アルキン化合物の水和反応を促進させるのに十分な量、いわゆる触媒量でよく、一般的には、1つのアセチレン結合に対して、金属状態の金換算で、5モル%以下で十分であり、通常、0.0001～2モル%の割合で用いられる。

【 0 0 3 3 】

本発明で用いる金触媒の使用量は、アルキン化合物の水和反応を促進させるのに十分な量、いわゆる触媒量でよく、一般的には、1つのアセチレン結合に対して、金属状態の金換算で、5モル%以下で十分であり、通常、0.0001～2モル%の割合で用いられる。

【 0 0 3 4 】

本発明においては、金触媒以外に、共触媒としての酸を用いる。共触媒の酸としては、従来公知の各種の無機酸及び有機酸が用いられる。本発明の製造方法に好適な酸を例示すれば、硫酸、硝酸、トリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸、過塩素酸、フルオロホウ酸、フルオロりん酸、12タングスト（VI）りん酸・水和物等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらの触媒の使用量は、大過剰であっても良いが、一般的にはいわゆる触媒量でよく、アルキン化合物に対して1～50モル%の割合で用いられる。また、ナフィオンのような高分子スルホン酸を用いることも有利な態様である。

【 0 0 3 5 】

本発明の反応は空気下において実施することができるが、窒素やアルゴン、メタンなどの不活性ガス雰囲気下で行ってもよい。本発明では、配位性添加剤としての一酸化炭素の添加により、さらに反応を促進することができる。本発明の反応における添加剤の一酸化炭素は、不活性ガスの代わりとして用いることもできるし、混合ガスとして使用してもよい。一酸化炭素の圧力には特に制限はないが通常、0.01ないし100 kg/cm²の範囲から選ばれる。

【0036】

本発明の反応をホスファイト、ホスホナイト、ホスフィナイト添加剤の存在下に実施するのも好ましい態様である。

【0037】

ホスファイトとしては、下記一般式（5）で表されるものを用いることができる。

【化10】



前記式中、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^9$ は、有機基の中から選ばれる。有機基の種類及び具体例としては、前記した各種のものが挙げられるが、好ましいものは、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基の中から選ばれる。具体例としては、前記したものと同様のものを用いることができる。

【0038】

ホスホナイトとしては、下記一般式（6）で表されるものを用いることができる。

【化11】



前記式中、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^9$ は、前記一般式（5）で示したものと同義である。

【0039】

ホスフィナイトとしては、下記一般式（7）で表されるものを用いることができる。

【化 12】



前記式中、 $R^7 \sim R^9$ は、前記一般式 (5) で示したものと同義である。

【0040】

本発明の製造方法に好適なホスファイトを例示すれば、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリイソプロピルホスファイト、トリヘキシルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリシクロヘキシルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリ-オルト-トリルホスファイト、メチルジフェニルホスファイト、トリメチロールプロパンホスファイト等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0041】

本発明の製造方法に好適なホスホナイトを例示すれば、ジメチルフェニルホスホナイト、ジイソプロピルフェニルホスホナイト、ジフェニルフェニルホスホナイト、ジイソプロピルシクロヘキシルホスホナイト、ジメチルブチルホスホナイト等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0042】

本発明の製造方法に好適なホスフィナイトを例示すれば、メチルジフェニルホスフィナイト、エチルジフェニルホスフィナイト、フェニルジフェニルホスフィナイト、p-メトキシフェニルジフェニルホスフィナイト、メチルジイソプロピルホスフィナイト等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0043】

これらのホスファイト、ホスホナイト、ホスフィナイト添加剤の使用量に特に制限はないが、一般には金触媒に対して少なくとも1当量使用するのが有利である。

【0044】

本発明の反応は、有機溶媒中で行われる。このような有機溶媒としては、アル

コール系溶媒、エーテル系溶媒、イオン性有機液体の他、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド等の極性有機溶媒が用いられる。

【0045】

前記アルコール系溶媒には、炭素数1～8、好ましくは1～6のアルコール、好ましくはメチルアルコール、プロピルアルコール及びブチルアルコール等が挙げられる。

前記エーテル系溶媒には、炭素数2～8、好ましくは3～6のエーテル、好ましくはジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジオキサン等が挙げられる。

前記イオン性有機液体には、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート等の有機ボレート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート等の有機ホスフェート、4-メチル-N-ブチルピリジニウムヘキサフルオロホスフェート等の有機ホスフェート、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド、硫酸水素メチルトリオクチルアンモニウム等の第4級アンモニウム塩等が挙げられる。

【0046】

有機溶媒としては、触媒及び反応原料を均一にして高い触媒活性を達成する目的から、本発明の場合、メタノールなどのアルコール系の溶媒が特に優れている。反応温度はあまりに低温では反応は有利な速度で進行せず、あまりに高温では触媒が分解するので、一般的には室温ないし200℃の範囲から選ばれ、好ましくは室温ないし150℃の範囲で実施される。溶媒の使用割合は、原料アルキン化合物100重量部当り、30～10000重量部、好ましくは50～1000重量部である。

本発明で反応原料として用いる水はアルキン化合物中に含まれるアルキニル結合1モル当り、1～1000モル、好ましくは1～500モルの割合である。酸の使用量は、アルキニル基1モル当り、0.001～10モル、好ましくは0.01～0.5モルの割合である。

【0047】

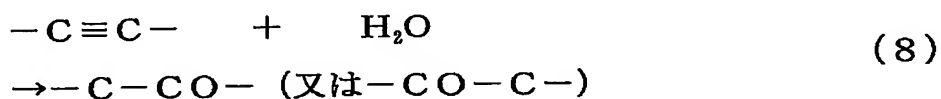
本発明においては、触媒としての有機金属錯体化合物とともに、有機溶媒を用いるが、この場合、有機溶媒は、触媒の活性及び安定性を著しく向上させ、目的

物の収率を高める触媒的效果を示す。

【0048】

本発明によれば、アルキン化合物から、カルボニル化合物を製造することができる。このカルボニル化合物は、原料であるアルキン化合物中に含まれる3重結合に含まれる炭素原子がカルボニル化される。その反応式を示すと以下の通りである。

【化13】



【0049】

【実施例】

本発明を以下の実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0050】

実施例1～4

0.005gのメチル(トリフェニルホスフィン)金(0.01mmol)を表1に示した溶媒1mlに溶解した溶液に対し、0.11gの1-オクチン(1mmol)、0.05gの濃硫酸(0.5mmol)を0.5mlの水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、1時間攪拌後の2-オクタノンの収率を表1にまとめた。

【0051】

【表1】

実施例	溶媒	2-オクタノン収率 (%)
1	メタノール	95
2	2-プロパノール	71
3	アセトニトリル	53
4	ジオキサン	56

【0052】

実施例5

溶媒として1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェートを用いて行う以外は実施例1と同様にして反応を行った結果、2-オクタノンが89%の収率で得られた。

【0053】

実施例6

0.01gのメチル(トリフェニルホスフィン)金(0.02mmol)を使用した以外は実施例5と同様にして反応を行った結果、2-オクタノンが96%の収率で得られた。

【0054】

実施例7

0.01gのメチル(トリフェニルホスフィン)金(0.02mmol)を使用し、溶媒としてメチルトリオクチルアンモニウムクロライドを用い、12時間反応を行った以外は実施例1と同様にして反応を行った結果、2-オクタノンが37%の収率で得られた。

【0055】

実施例8

0.02gのメチル(トリフェニルホスフィン)金(0.04mmol)を使用し、溶媒として硫酸水素メチルトリオクチルアンモニウムを用い、5時間反応を行った以外は実施例1と同様にして反応を行った結果、2-オクタノンが75%の収率で得られた。

【0056】

比較例1

濃硫酸を使用せずに行う以外は実施例1と同様にして反応を行った結果、反応は全く進行しなかった。

【0057】

比較例2

メチル(トリフェニルホスフィン)金を使用せずに行う以外は実施例1と同様にして反応を行った結果、反応は全く進行しなかった。

【0058】

比較例 3

有機溶媒を用いない以外は実施例 1 と同様にして反応を行った。この場合にも、反応は実質的に進行しなかった。

【0059】

実施例 9

0.001 g のメチル（トリフェニルホスフィン）金（0.002 mmol）、0.22 g の 1-オクチン（2 mmol）を使用した以外は実施例 1 と同様にして反応を行った結果、2-オクタノンが 80%（触媒回転数 800 回）の収率で得られた。

【0060】

実施例 10

反応温度 40℃で 9 時間反応を行った以外は実施例 9 と同様にして反応を行った結果、2-オクタノンが 75%（触媒回転数 750 回）の収率で得られた。

【0061】

実施例 11

0.001 g のメチル（トリフェニルホスフィン）金（0.002 mmol）をメタノール 10 ml に溶解した溶液に対し、2.2 g の 1-オクチン（20 mmol）、0.05 g の濃硫酸（0.5 mmol）を 1 ml の水に溶解させた水溶液を連続して加えた。70℃、1 時間攪拌後の 2-オクタノンの収率は 35%（触媒回転数 3500 回）であった。

【0062】

実施例 12～14

濃硫酸の代わりに 0.5 mmol のトリフルオロメタンスルホン酸（ CF_3COOH ）又は、メタンスルホン酸（ CH_3COOH ）又は、12 タングスト（VI）りん酸・水和物（ $\text{H}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）を使用した他は実施例 11 と同様にして反応を行った。2-オクタノンの収率及びその触媒回転数を表 2 にまとめた。

【0063】

【表 2】

実施例	酸の種類	2-オクタノン 収率 (%)	触媒回転数 (回)
1 2	CF ₃ COOH	9 9	9 9 0 0
1 3	CH ₃ COOH	7 7	7 7 0 0
1 4	H ₃ (PW12040)·nH ₂ O	8 0	8 0 0 0

【0064】

実施例 15

0.001 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0.002 mmol) をメタノール 3 ml に溶解した溶液に対し、0.62 g のナフィオン-SAC13、0.11 g の1-オクチン (1 mmol)、0.5 ml の水を連続して加えた。70℃、1時間攪拌後の2-オクタノンの収率は92% (触媒回転数460回) であった。

【0065】

実施例 16

0.001 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0.002 mmol) をメタノール 10 ml に溶解した溶液に対し、4.4 g の1-オクチン (40 mmol)、0.1 g のトリフルオロメタンスルホン酸 (1 mmol) を2 ml の水に溶解させた水溶液を連続して加えた。70℃、1時間攪拌後の2-オクタノンの収率は70% (触媒回転数14000回) であった。

【0066】

実施例 17

反応を1気圧の一酸化炭素ガス雰囲気下で行った他は実施例11と同様にして反応を行った結果、2-オクタノンが99% (触媒回転数9900回) の収率で得られた。

【0067】

実施例 18

0.001 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0.002 mmol) をメタノール 10 ml に溶解した溶液に対し、4.4 g の1-オクチン (40 mmol)、0.15 g のトリフルオロメタンスルホン酸 (1 mmol) を2 ml

の水に溶解させた水溶液を連続して加え、反応を 1 気圧の一酸化炭素ガス雰囲気下で行った。70℃、1 時間攪拌後の 2-オクタノンの収率は 70% (触媒回転数 15600 回) であった。

【0068】

実施例 19

0.001 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0.002 mmol)、0.0013 g のトリフェニルホスファイト (0.004 mmol) をメタノール 10 ml に溶解した溶液を使用し、反応を 70℃、5 時間行った他は実施例 11 と同様にして反応を行った結果、2-オクタノンが 93% (触媒回転数 9300 回) の収率で得られた。

【0069】

実施例 20

0.001 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0.002 mmol)、0.0026 g のトリメチルホスファイト (0.02 mmol) をメタノール 10 ml に溶解した溶液を使用し、反応を 70℃、5 時間行った他は実施例 11 と同様にして反応を行った結果、2-オクタノンが 94% (触媒回転数 9400 回) の収率で得られた。

【0070】

実施例 21

0.001 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0.002 mmol)、0.0025 g のエチルジフェニルホスフィナイト (0.01 mmol) をメタノール 10 ml に溶解した溶液を使用し、反応を 70℃、1 時間行った他は実施例 11 と同様にして反応を行った結果、2-オクタノンが 64% (触媒回転数 6400 回) の収率で得られた。

【0071】

以上に例示した水和反応条件を、1-オクチン以外の各種原料に適用して反応を行った。以下、基質別に実施例を記述する。

【0072】

実施例 22

0.001 g のメチル（トリフェニルホスフィン）金（0.002 mmol）をメタノール 1 ml に溶解した溶液に対し、0.11 g のフェニルアセチレン（1 mmol）、0.05 g の濃硫酸（0.5 mmol）を 0.5 ml の水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、1 時間攪拌後のアセトフェノンの収率は 75%（触媒回転数 375 回）であった。

【0073】

実施例 23

濃硫酸の代わりに 0.5 mmol のトリフルオロメタンスルホン酸を使用した他は実施例 22 と同様にして反応を行った結果、アセトフェノンが 98%（触媒回転数 490 回）の収率で得られた。

【0074】

実施例 24

0.001 g のメチル（トリフェニルホスフィン）金（0.002 mmol）をメタノール 10 ml に溶解した溶液に対し、2.1 g のフェニルアセチレン（20 mmol）、0.05 g の濃硫酸（0.5 mmol）を 1 ml の水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、1 時間攪拌後のアセトフェノンの収率は 14%（触媒回転数 1400 回）であった。

【0075】

実施例 25

反応を 1 気圧の一酸化炭素ガス雰囲気下で行った他は実施例 24 と同様にして反応を行った結果、アセトフェノンが 33%（触媒回転数 3300 回）の収率で得られた。

【0076】

実施例 26

0.001 g のメチル（トリフェニルホスフィン）金（0.002 mmol）をメタノール 1 ml に溶解した溶液に対し、0.12 g の 4-エチニルトルエン（1 mmol）、0.05 g の濃硫酸（0.5 mmol）を 0.5 ml の水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、1 時間攪拌後の p-メチルアセトフェノンの収率は 45%（触媒回転数 225 回）であった。

【0077】

実施例 27

濃硫酸の代わりに 0.5 mmol のトリフルオロメタンスルホン酸を使用した他は実施例 26 と同様にして反応を行った結果、p-メチルアセトフェノンが 96% (触媒回転数 480 回) の収率で得られた。

【0078】

実施例 28

0.001 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0.002 mmol) をメタノール 1 ml に溶解した溶液に対し、0.13 g の o-アニシルアセチレン (1 mmol)、0.05 g の濃硫酸 (0.5 mmol) を 0.5 ml の水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、1 時間攪拌後の 2'-メトキシアセトフェノンの収率は 95% (触媒回転数 475 回) であった。

【0079】

実施例 29

0.001 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0.002 mmol) をメタノール 1 ml に溶解した溶液に対し、0.13 g の m-アニシルアセチレン (1 mmol)、0.05 g の濃硫酸 (0.5 mmol) を 0.5 ml の水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、1 時間攪拌後の m-メトキシアセトフェノンの収率は 24% (触媒回転数 120 回) であった。

【0080】

実施例 30

0.005 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0.01 mmol) を使用した他は実施例 29 と同様にして反応を行った結果、m-メトキシアセトフェノンが 77% (触媒回転数 77 回) の収率で得られた。

【0081】

実施例 31

0.001 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0.002 mmol) をメタノール 1 ml に溶解した溶液に対し、0.13 g の p-アニシルアセチレン (1 mmol)、0.05 g の濃硫酸 (0.5 mmol) を 0.5 ml の水に

溶解させた水溶液を加えた。70℃、1時間攪拌後のp-メトキシアセトフェノンの収率は93%（触媒回転数465回）であった。

【0082】

実施例32

0.005gのメチル（トリフェニルホスフィン）金（0.01mmol）をメタノール1mlに溶解した溶液に対し、0.14gのp-クロロフェニルアセチレン（1mmol）、0.05gの濃硫酸（0.5mmol）を0.5mlの水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、1時間攪拌後のp-クロロアセトフェノンの収率は54%（触媒回転数54回）であった。

【0083】

実施例33

0.001gのメチル（トリフェニルホスフィン）金（0.002mmol）をメタノール1mlに溶解した溶液に対し、0.14gのo-クロロフェニルアセチレン（1mmol）、0.05gの濃硫酸（0.5mmol）を0.5mlの水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、1時間攪拌後のo-クロロアセトフェノンの収率は66%（触媒回転数330回）であった。

【0084】

実施例34

0.001gのメチル（トリフェニルホスフィン）金（0.002mmol）をメタノール1mlに溶解した溶液に対し、0.11gの5-ヘキシニトリル（1mmol）、0.05gの濃硫酸（0.5mmol）を0.5mlの水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、1時間攪拌後の5-オキソヘキサニトリルの収率は83%（触媒回転数465回）であった。

【0085】

実施例35

0.001gのメチル（トリフェニルホスフィン）金（0.002mmol）をメタノール1mlに溶解した溶液に対し、0.09gの1-ヘキシン（1mmol）、0.05gの濃硫酸（0.5mmol）を0.5mlの水に溶解させた水溶液を加えた。60℃、2時間攪拌後の2-ヘキサノンの収率は99%（触媒

回転数495回)であった。

【0086】

実施例36

0.001gのメチル(トリフェニルホスフィン)金(0.002mmol)をメタノール3mlに溶解した溶液に対し、0.09gの2-ヘキシン(1mmol)、0.05gの濃硫酸(0.5mmol)を0.5mlの水に溶解させた水溶液を加えた。60℃、5時間攪拌後の2-ヘキサノンの収率は42%、3-ヘキサノンの収率は34%(触媒回転数380回)であった。

【0087】

実施例37

0.001gのメチル(トリフェニルホスフィン)金(0.002mmol)をメタノール3mlに溶解した溶液に対し、0.12gの4-オクチン(1mmol)、0.05gの濃硫酸(0.5mmol)を0.5mlの水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、5時間攪拌後の4-オクタノンの収率は92%(触媒回転数460回)であった。

【0088】

実施例38

0.005gのメチル(トリフェニルホスフィン)金(0.01mmol)をメタノール3mlに溶解した溶液に対し、0.19gのジフェニルアセチレン(1mmol)、0.05gの濃硫酸(0.5mmol)を0.5mlの水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、5時間攪拌後の2-フェニルアセトフェノン(デオキシベンゾイン)の収率は53%(触媒回転数53回)であった。

【0089】

実施例39

0.005gのメチル(トリフェニルホスフィン)金(0.01mmol)をメタノール3mlに溶解した溶液に対し、0.12gの1-フェニル-1-プロピン(1mmol)、0.05gの濃硫酸(0.5mmol)を0.5mlの水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、5時間攪拌後、プロピオフェノンが収率45%、ベンジルメチルケトンが収率30%で得られた(触媒回転数75回)。

【0090】

実施例40

0.001gのメチル(トリフェニルホスフィン)金(0.002mmol)を使用した以外は実施例39と同様にして反応を行った結果、プロピオフェノンが収率28%、ベンジルメチルケトンが収率18%で得られた(触媒回転数230回)。

【0091】

実施例41

0.005gのメチル(トリフェニルホスフィン)金(0.01mmol)、0.0065gのトリフェニルホスファイト(0.02mmol)をメタノール3mlに溶解した溶液に対し、0.11gの5-クロロ-1-ペンチン(1mmol)、0.05gの濃硫酸(0.5mmol)を0.5mlの水に溶解させた水溶液を加えた。反応を70℃、4時間攪拌後の5-クロロ-2-ペンタノンの収率は23%(触媒回転数23回)であった。

【0092】

実施例42

0.005gのメチル(トリフェニルホスフィン)金(0.01mmol)をメタノール3mlに溶解した溶液に対し、0.11gの5-クロロ-1-ペンチン(1mmol)、0.05gの濃硫酸(0.5mmol)を0.5mlの水に溶解させた水溶液を加え、反応を1気圧の一酸化炭素ガス雰囲気下で行った。70℃、4時間攪拌後の5-クロロ-2-ペンタノンの収率は72%(触媒回転数72回)であった。

【0093】

実施例43

0.005gのメチル(トリフェニルホスフィン)金(0.01mmol)をメタノール1mlに溶解した溶液に対し、0.10gの5-ヘキシ-1-オール(1mmol)、0.05gの濃硫酸(0.5mmol)を0.5mlの水に溶解させた水溶液を加え、反応を1気圧の一酸化炭素ガス雰囲気下で行った。70℃、3時間攪拌後の6-ヒドロキシ-2-ヘキサノンの収率は33%(触媒回

転数33回)であった。

【0094】

実施例44

0.01gのメチル(トリフェニルホスフィン)金(0.02mmol)をメタノール2mlに溶解した溶液に対し、0.18gの2-メチル-3-ブチン-2-オール(2mmol)、0.05gの濃硫酸(0.5mmol)を0.5mlの水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、2時間攪拌後、3-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブタノンが収率44%、3-メチル-2-ブテナールが収率20%で得られた(触媒回転数64回)。

【0095】

実施例45

0.01gのメチル(トリフェニルホスフィン)金(0.02mmol)をメタノール2mlに溶解した溶液に対し、0.26gの1-エチニル-1-シクロヘキサノール(2mmol)、0.30gの12タングスト(VI)りん酸・水和物($H_3(PW_{12}O_{40}) \cdot nH_2O$)(0.1mmol)を0.5mlの水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、2時間攪拌後、1-アセチル-1-シクロヘキサノールが収率45%、シクロヘキシリデンアセトアルデヒドが収率17%で得られた(触媒回転数62回)。

【0096】

実施例46

0.0024gのメチル(トリフェニルホスフィン)金(0.005mmol)をメタノール3mlに溶解した溶液に対し、0.13gの1,4-ジエチニルベンゼン(1mmol)、0.05gの濃硫酸(0.5mmol)を0.5mlの水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、2時間攪拌後、4-エチニルアセトフェノンが収率65%、1,4-ジアセチルベンゼンが収率18%で得られた(触媒回転数202回)。

【0097】

実施例47

0.001gのメチル(トリフェニルホスフィン)金(0.002mmol)

をメタノール 3 ml に溶解した溶液に対し、0.13 g の 1, 8-ノナジン (1 mmol)、0.05 g の濃硫酸 (0.5 mmol) を 0.5 ml の水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、2 時間攪拌後、2, 8-ノナンジオンが収率 99% で得られた (触媒回転数 990 回)。

【0098】

実施例 48

0.001 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0.002 mmol) をメタノール 0.6 ml に溶解した溶液に対し、0.023 g の 2-エチニルチオフェン (0.2 mmol)、0.01 g の濃硫酸 (0.1 mmol) を 0.1 ml の水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、1 時間攪拌後の 2-アセチルチオフェンの収率は 92% (触媒回転数 92 回) であった。

【0099】

【発明の効果】

本発明により、工業的利用価値が高く、医薬・農薬などファインケミカルズとしても極めて有用なカルボニル化合物類を効率よく製造することができる。本発明においては反応が従来法に比べはるかに効率良く進行するので、本発明の方法は、経済性において非常にすぐれた方法である。従って、本発明の工業的意義は多大である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アルキン化合物の水和反応を、触媒回転数・収率・速度の面で効率的に進行させ、対応するカルボニル化合物を工業的に有利に製造する方法を提供する。

【解決手段】 有機溶媒中において、有機金錯体化合物からなる金触媒及び酸の存在下、アルキン化合物に水を反応させることを特徴とするカルボニル化合物の製造方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-256129
受付番号	50201302726
書類名	特許願
担当官	兼崎 貞雄 6996
作成日	平成14年10月23日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 8月30日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[301021533]

1. 変更年月日 2001年 4月 2日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区霞が関1-3-1
氏 名 独立行政法人産業技術総合研究所